

# 發明專利說明書 200300803

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：091131086 ※IPC分類：C15D 1/02, C15C 2/04

※申請日期：91-12-3

## 壹、發明名稱

(中文) 被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料及其製造方法

(英文) METAL OXIDE AND/OR METAL HYDROXIDE COATED METAL MATERIALS  
AND METHOD FOR THEIR PRODUCTION

## 貳、發明人(共2人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 莊司浩雅

(英文) Hiromasa Shoji

住居所地址：(中文) 日本國千葉縣富津市新富 20-1

(英文) 20-1, Shintomi, Futtsu-shi, Chiba 293-8511, Japan

國籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

## 參、申請人(共1人)

申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 日商・新日本製鐵股份有限公司

(英文) NIPPON STEEL CORPORATION

住居所或營業所地址：(中文) 日本國東京都千代田區大手町二丁目6番3號

(英文) 6-3, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8071, Japan

國籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

代表人：(中文) 萬谷興亞

(英文) Okitsugu Mantani

☒ 續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

## 發明人 2

姓名：(中文) 杉浦勉

(英文) Tsutomu Sugiura

住居所地址：(中文) 日本國千葉縣富津市新富 20-1

(英文) 20-1, Shintomi, Futtsu-shi, Chiba 293-8511, Japan

國籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN

## 發明人 3

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文) (英文)

## 發明人 4

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文) (英文)

## 發明人 5

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文) (英文)

## 發明人 6

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文) (英文)

## 肆、中文發明摘要

本發明之目的係提供一種利用水溶液於金屬材料上被覆各種機能及各種構造之各種氧化物皮膜及／或氫氧化物皮膜之製造方法，及一種具有該皮膜之金屬材料。

即，提供一種被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料之製造方法，該方法係於 pH2~7 之處理水溶液中，使金屬材料浸漬或將導電性材料電解，而於該金屬材料表面形成金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之皮膜者，又，該處理水溶液中係含有金屬離子及該金屬離子莫耳比 4 倍以上之氟離子，以及／或含有錯離子，該錯離子則含有金屬及該金屬莫耳比 4 倍以上之氟，又，前述形成之金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之皮膜中係含有前述金屬離子；此外，又提供一種具有以前述方法製作之金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之皮膜之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料。

## 伍、英文發明摘要

It is an object of the invention to provide a method for production of various oxide and/or hydroxide coatings with various functions and constructions on metal materials from aqueous solutions, and metal materials having such coatings.

There are provided specifically a method for production of a metal oxide and/or metal hydroxide coated metal material characterized by immersing a metal material or electrolyzing a conductive material in an aqueous treatment solution at pH 2-7 containing metal ion and fluorine ion in a 4-fold molar ratio with respect to the metal ion, and/or containing a complex ion bonding at least a metal ion and a fluorine-containing compound in a 4-fold molar ratio with respect to the metal ion, to form on the surface of the metal material a metal oxide and/or metal hydroxide coating containing the metal ion, as well as a metal oxide and/or metal hydroxide coated metal material characterized by having a metal oxide and/or metal hydroxide coating produced by the method.

陸、(一)、本案指定代表圖爲：第一圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1...導電性材料

9...開閉器

2...電解槽

11...導電輪

3...電解液

12...導電輪

6...電極

15...下沈滾輪

7...直流電源裝置

16...下沈滾輪

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

## 捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為：\_\_\_\_\_

☐ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：  
【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 日本; 2001,12,4; 特願 2001-370382
2. 日本; 2001,12,4; 特願 2001-370498
3. \_\_\_\_\_
4. \_\_\_\_\_
5. \_\_\_\_\_
6. \_\_\_\_\_
7. \_\_\_\_\_
8. \_\_\_\_\_
9. \_\_\_\_\_
10. \_\_\_\_\_

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

☐ 主張專利法第三十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡要說明)

### 【發明所屬之技術領域】

發明之技術領域

本發明係有關於一種被覆金屬氧化物及／或金屬氮氧  
5 化物之金屬材料及其製造方法。

### 【先前技術】

技術背景

作為各種氧化物皮膜之製造方法，已知有濺鍍法或  
CVD 法等氣相法以及溶膠凝膠法等液相法，但其等具有以  
10 下限制。

氣相法係一種於氣相中進行成膜於基材上之方法，為  
了得到真空系統，需要高價之設備。又，在成膜時，由於  
需要預先加熱基材，所以亦需要加熱設備。此外，於具有  
凹凸或曲面之基材上成膜是有困難的。

15 另一方面，液相法之溶膠凝膠法，於塗布後，需要進  
行燒結，因此，會有產生龜裂或金屬基材之金屬擴散之影  
響。又，由於有揮發性，因此，很難形成緻密的皮膜。

液相法中之一的使用氟錯離子等氟化合物水溶液之液  
相析出法，則不需要得到上述真空之高價設備，即使基材  
20 不加熱至高溫，亦可成膜，此外，於形狀奇怪之基材上亦  
可形成薄膜。但是，上述溶液由於具有腐蝕性，故主要仍  
是以玻璃、高分子材料或陶瓷等非金屬材料作為基材。

相對於此，於日本特開昭 64-8296 號公報中，則提出  
了一種方法，該方法係於金屬、合金、半導體基材等的至

## 玖、發明說明

少表面的一部份具有導電性之基材表面上，製造二氧化矽皮膜之方法。但，關於對基材的影響，於本文中由於僅敘述到「於該處理液中添加硼酸、鋁等，亦可不被腐蝕的樣子」，故仍為不足。又，於新田誠司等人、材料、vol.43, No.494, pp.1437-1443(1994)中則提到，使鋁與作為基材之不鏽鋼接觸，雖然浸漬於溶液中，可析出，但在此 pH 液中，由於基材表面之氫氣產生反應激烈，故難以形成健全的皮膜。

於本發明之第 1 側面中，則著眼於上述事情，以下列

10 為目的，即：於具有各種表面形狀之金屬材料上，不須熱處理或僅以低溫熱處理，就可迅速地形成習知沒有之氧化物皮膜及／或氮氧化物及提供一種被覆金屬氧化物及／或金屬氮氧化物之金屬材料。

又，於液相法之一的使用氟錯離子等氟化合物水溶液  
15 之液相析出法中，如專利第 2828359 號等實施例中所述，  
成膜需要數十小時的長時間，有成膜速度低之問題。

因此，本發明之第 2 側面，係著眼於上述事情，以下  
列為目的，即：不須熱處理或僅以低溫熱處理，就可迅速  
地於導電性材料上形成習知沒有之氧化物及／或氫氧化物  
20 皮膜及提供一種被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之導  
電性材料。

### 【發明內容】

## 發明之揭示

本發明者們，為了達成上述目的，經多次銳意檢討後

## 玖、發明說明

，發現以下事情。

於本發明之第 1 側面之處理液中，藉著氟離子、氫離子之消耗及還原，進行金屬離子成為氧化物及／或氫氧化物之反應。例如，浸漬金屬材料時，於其表面上會形成局部小室，發生金屬溶出反應及氫產生反應。由於溶出之金屬離子會消耗氟離子，且發生氫離子之還原，故氧化物及／或氫氧化物會析出於金屬材料表面上。金屬溶出反應及氫還原反應中之至少一方，在進行成膜反應上是必要的，但一旦過度進行金屬溶出反應，將引起基材劣化，同樣地，一旦過度進行氫產生反應，就無法形成健全的皮膜或著引起析出反應的阻礙。因此，有必要某程度地抑制這些反應，並且找出進行析出反應的條件。例如，處理液 pH 值過低時，浸漬基材時，金屬溶出反應及氫還原反應將激烈地發生，不僅無法得到析出物，且基材會被腐蝕。

如上所述可明白，考慮到成膜性，控制氫產生反應、金屬離子溶出反應及析出反應，即，將處理液 pH 值設定在適當的範圍內是重要的。進而，藉著使基材與較基材標準電極電位低之金屬材料短路，於基材上會發生氫產生反應，而於標準電極電位較低之金屬材料上會發生金屬溶出反應，而可抑制基材金屬材料之腐蝕。但是，此時由於亦會產生基材上之氫還原反應對成膜之阻礙，故可明白將處理液 pH 值設定於適當範圍之重要性。又，將低標準電極電位材料短路，使基材浸漬時，相較於僅有浸漬之情形，發現成膜速度較快。此仍由於後者由金屬溶出反應轉移至析



## 玖、發明說明

出反應，溶出之離子量因成膜而減少，相對於此，令其短路時，由於金屬溶出反應與析出反應之反應處各自獨立，金屬離子之溶出可隨時進行所故。

即，本發明之第 1 側面為：

- 5 (1) 一種被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料之製造方法，係於 pH2~7 之處理水溶液中，使金屬材料浸漬，而於該金屬材料表面形成金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之皮膜者；又，該處理水溶液中含有金屬離子及該金屬離子莫耳比 4 倍以上之氟離子，以及／或含有
- 10 錯離子，該錯離子則含有金屬及該金屬莫耳比 4 倍以上之氟；又，前述形成之金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之皮膜中係含有前述金屬離子。
- (2) 如前述(1)之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料之製造方法，其中係使用複數種含有不同金屬離子之處理水溶液，以形成複數層之金屬氧化物及／或金屬氫氧化物皮膜。
- 15 (3) 如前述(1)或(2)之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料之製造方法，其中前述處理水溶液含有複數金屬離子。
- 20 (4) 如前述(1)或(2)之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料之製造方法，其中係使用複數種前述複數金屬離子濃度不同之處理水溶液，以形成濃度傾斜型皮膜。
- (5) 如前述(1)或(2)之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物

## 玖、發明說明

之金屬材料之製造方法，其中前述處理水溶液進一步含有不會與氟形成錯合物及／或修飾成不會與氟形成錯合物之金屬離子。

(6) 如前述(1)或(2)之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料之製造方法，其中前述處理水溶液係含氟金屬錯化合物之水溶液。

(7) 如前述(1)或(2)之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料之製造方法，其中前述處理水溶液之 pH 值為 3~4。

(8) 如前述(1)或(2)之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料之製造方法，其中係將前述金屬材料與較該金屬材料標準電極電位低之金屬材料短路之後，再浸漬於前述處理水溶液。

(9) 一種被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料，係於金屬材料表面具有以前述(1)~(8)之方法得到之金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之皮膜者。

(10) 如前述(9)之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料，其中前述金屬材料為板厚 10 $\mu$ m 以上之不鏽鋼板。

(11) 如前述(9)之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料，其中前述金屬材料為鋼板或電鍍鋼板。

(12) 如前述(11)之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料，其中前述電鍍鋼板係具有以鋅及／或鋁為主之電鍍層者。

## 玖、發明說明

又，於本發明之第 2 側面之處理液中，藉著氟離子之消耗及氫離子之還原中至少一方之反應，進行金屬離子成為氧化物及／或氫氧化物之反應，而於金屬材料表面上析出。

- 5        如將不溶性材料及欲使其析出之基材分別控制於陽極反應、陰極反應，於基材上會發生氫離子之還原反應，藉著該反應的進行及界面 pH 值之上昇，會發生金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之析出。如果可將氫產生反應與界面 pH 值之上昇控制在不會阻礙成膜之範圍內，則可提高析出
- 10    速度。關於氟離子之消耗，於處理液中預先添加用以形成較安定氟化物之硼離子或鋁離子亦可。結果，確認藉著將電位控制在不會因氫氣產生而引起析出反應之阻礙下，可於短時間內成均勻之皮膜。進而可明白，由於處理液 pH 值一過低，就會產生激烈的氫還原反應，故藉著將處理浴
- 15    pH 值設定於適當的範圍，可輕易地做電位控制。即，藉著控制氫產生反應，可大幅地提高析出速度。

因此，本發明之第 2 側面為：

- (13)    一種被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之導電性材料之製造方法，係於 pH2~7 之處理水溶液中，將導電
- 20    性材料電解，而於該導電性材料表面形成金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之皮膜者；又，該處理水溶液中含有金屬離子及該金屬離子莫耳比 4 倍以上之氟離子，以及／或含有錯離子，該錯離子則含有金屬及該金屬莫耳比 4 倍以上之氟；又，前述形成之金屬氧化物及／或金屬

## 玖、發明說明

氮氧化物之皮膜中係含有前述金屬離子。

- (14) 如前述(13)之被覆金屬氧化物及／或金屬氮氧化物之導電性材料之製造方法，其中係使用複數種含有不同金屬離子之處理水溶液，以形成複數層之金屬氧化物及  
5 　／或金屬氮氧化物皮膜。
- (15) 如前述(13)或(14)之被覆金屬氧化物及／或金屬氮氧化物之導電性材料之製造方法，其中前述處理水溶液含有複數金屬離子。
- (16) 如前述(13)或(14)之被覆金屬氧化物及／或金屬氮  
10 　氧化物之導電性材料之製造方法，其中係使用複數種前述複數金屬離子濃度不同之處理水溶液，以形成濃度傾斜型皮膜。
- (17) 如前述(13)或(14)之被覆金屬氧化物及／或金屬氮  
15 　氧化物之導電性材料之製造方法，其中前述處理水溶液進一步含有不會與氟形成錯合物及／或修飾成不會與氟形成錯合物之金屬離子。
- (18) 如前述(13)或(14)之被覆金屬氧化物及／或金屬氮  
　　氧化物之導電性材料之製造方法，其中前述處理水溶液係含氟金屬錯化合物之水溶液。
- 20 (19) 如前述(13)或(14)之被覆金屬氧化物及／或金屬氮氧化物之導電性材料之製造方法，其中前述處理水溶液之 pH 值為 3~4。
- (20) 一種於前述(13)或(14)之導電性材料上連續被覆金屬氧化物及／或金屬氮氧化物，以製造被覆金屬氧化物

## 玖、發明說明

及／或金屬氫氧化物之導電性材料之製造方法，係用以  
電解前述導電性材料者，該方法係於與前述導電性材料  
之導電面對向配設之電極之間，充填電解液，使導電  
輪接觸於導電性材料之導電面，以前述導電輪側為（－）  
5      ）極，前述電極側為（＋）極，外加電壓。

(21)   一種於前述(13)或(14)之導電性材料上連續被覆金  
屬氧化物及／或金屬氫氧化物，以製造被覆金屬氧化物  
及／或金屬氫氧化物之導電性材料之製造方法，係用以  
電解前述導電性材料者，該方法係於與前述導電性材料  
10   之導電面對向之前述導電性材料之進行方向，配設二  
系統電極，並於前述導電性材料與前述電極群間充填電  
解液，以前述一系統之電極側為（－）極，另一系統之  
電極側為（＋）極，外加電壓。

(22)   一種被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之導電性  
15   材料，係於導電性材料表面，具有以前述(13)～(21)之  
方法製作之金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之皮膜者。

(23)   如前述(22)之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物  
之導電性材料，其中前述導電性材料之電傳導度為  
0.1S/cm 以上。

20   (24)   如前述(22)之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物  
之導電性材料，其中前述金屬材料為板厚 10 $\mu$ m 以上之  
不鏽鋼板。

(25)   如前述(22)之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物  
之導電性材料，其中前述金屬材料為鋼板或電鍍鋼板。

## 玖、發明說明

(26) 如前述(25)之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之導電性材料，其中前述金屬材料係具有以鋅及／或鋁為主之電鍍層之電鍍鋼板。

### 圖式之簡單說明

- 5 第 1 圖係直接電解／單面被覆之設備之構造圖。  
 第 2 圖係直接電解／雙面被覆之設備之構造圖。  
 第 3 圖係間接電解／單面被覆之設備之構造圖。  
 第 4 圖係間接電解／雙面被覆之設備之構造圖。

## 【實施方式】

### 10 發明之最佳實施例

以下係具體地說明本發明之內容。

首先說明本發明之第 1 側面。

- 該第 1 側面為：於金屬離子與該金屬離子莫耳比 4 倍以上之氟離子共存之水溶液，及／或，含有由金屬及該金屬莫耳比 4 倍以上之氟所構成之錯離子之水溶液中，與氟離子相關之金屬離子與氧化物及／或氫氧化物之平衡反應。
- 15 考量到藉著氟離子、氫離子之消耗、還原，進行金屬離子成為氧化物及／或氫氧化物之反應，而著眼於處理液之 pH 值，進行檢討。結果，發現處理液 pH 值以 2~7 為佳。
- 20 較佳為 pH=3~4。處理液 pH 值未滿 2 時，由於金屬離子溶出反應與氫還原反應會激烈地發生，故會腐蝕基材或因氫的產生而阻礙成膜，因此，無法形成健全的成膜。另一方面，pH 值較 7 大時，處理液會不安定，又，會析出凝團，故密著力不足。又，藉著將基材與較該基材標準電極電位

## 玖、發明說明

低之金屬材料短路之後，於基材上產生氫發生反應，而於標準電極電位低之金屬材料上產生金屬溶出反應，可抑制基材金屬材料的腐蝕，又，發現此時亦以上述之 pH 範圍為佳。進而，在基材與短路金屬之組合及溫度等條件下，

5 相較於僅有浸漬，成膜速度可提高大約五倍以上。又，於處理液之金屬離子與相對於該金屬離子之氟離子之莫耳比未滿四倍時，沒有發現析出。又，亦發現藉著添加有機物，以抑制或促進鹽濃度、溫度及基材表面上之氫產生反應，可控制析出速度。

10 於本發明之第 1 側面中使用之金屬離子，可列舉 Ti、Si、Zr、Fe、Sn、Nd 等，但並不限於此。

處理液中之金屬離子之濃度因金屬離子之種類而異，但其理由不定。

於本發明之第 1 側面中使用之氟離子，可列舉氫氟酸

15 或其鹽，例如，銨鹽、鉀鹽、鈉鹽等，關於其等，並無特別限制，但使用鹽時，由於依照陽離子種類的不同，飽和溶解度會不同，故必須考慮成膜的濃度範圍後再選定。

於本發明之第 1 側面中使用之由金屬及該金屬莫耳比 4 倍以上之氟所構成之錯離子，可列舉六氟鈦酸、六氟鋇

20 酸、六氟矽酸等或其等之鹽，例如，銨鹽、鉀鹽、鈉鹽等，關於其等，並無特別限制。該錯離子只要為「至少經結合由金屬離子及該金屬離子莫耳比 4 倍以上之氟所構成之化合物之錯離子」即可。即，金屬與氟以外的元素包含於錯離子中亦可。使用鹽時，由於依照陽離子的種類，飽和

## 玖、發明說明

溶解度會不同，故必須考慮成膜的濃度範圍後再選定。

處理液之金屬離子與相對於該金屬離子之氟離子之莫耳濃度比為未滿四倍時，沒有發現析出。

浴之 pH 值之調整以周知之方法皆可進行，但有使用  
5 氫氟酸時，由於金屬離子與氟離子之比會變化，故須控制處理水溶液中之最終的氟離子濃度。

本發明之析出反應之其他條件，並無特別限定。只要適當設定反應溫度及反應時間即可。如反應溫度上升，成膜速度會加快。即，可控制成膜速度。又，依反應時間的不同，可控制膜厚（成膜量）。  
10

於本發明之第 1 側面中，形成於金屬材料表面之金屬氧化物及／或氫氧化物被覆膜之膜厚，依照用途的不同可任意決定。其範圍依特性之產生及經濟性來決定。

依本發明，可形成習知之用以形成氧化物皮膜之各種製法（液相法、氣相法）中可形成之全部形態之氧化物皮膜。如下列舉，（2）形成複數的不同之金屬氧化物及／或金屬氫氧化物被膜，（3）藉著處理水溶液中含有複數種金屬離子，形成以二次元分布之複合氧化皮膜及／或異種氧化物之皮膜，（4）使用複數種複數金屬離子之濃度不同之處理水溶液，形成濃度傾斜型皮膜，例如，二種氧化物皮膜上，與基材之界面側及皮膜表面側主要的氧化物不同，形成組成比呈階段地變化之皮膜，（5）處理水溶液進一步含有不會與氟形成錯合物及／或修飾成不會與氟形成錯合物之金屬離子，藉此，形成於氧化物皮膜中有金屬或氧化  
15  
20



## 玖、發明說明

物微細分散之皮膜。

本發明之第 1 側面之對象之金屬材料，並無特別限定，但可適用於例如各種金屬、合金、各種金屬表面處理材等。形態亦以板、箔、線、棒等為首，亦可適用於進一步  
5 加工成表面經網狀或蝕刻處理等複雜形狀者。

此被覆金屬氧化物及／或金屬氮氧化物之金屬材料之用途有：形成於不鏽鋼箔表面之電容器用氧化物觸媒電極、各種鋼板之耐蝕性提升或樹脂／金屬間之密著性提升、朝各種基材上賦予光觸媒能、太陽電池、EL 顯示器、電子  
10 報用基板等形成於不鏽鋼箔上之絕緣性膜、圖案皮膜、及藉著對金屬材料賦予移動性而使其加工性提升等。

以下，說明本發明之第 2 側面。

於金屬離子與該金屬離子莫耳比 4 倍以上之氟離子共存之水溶液，及／或，含有由金屬及該金屬莫耳比 4 倍以上之氟所構成之錯離子之水溶液中，與氟離子相關之金屬  
15 離子與氧化物及／或氮氧化物之平衡反應。考量到藉著氟離子、氮離子之消耗、還原，進行金屬離子成為氧化物及／或氮氧化物之反應。相對於僅將欲使其析出之基材浸漬於處理液中，僅引起極為緩慢之析出，將不溶性電極浸漬  
20 ，對欲使其析出之基材外加數 mv~數百 mv 之陰極過電壓，析出速度將大幅地增加。此時，觀察基材表面，可看到氫氣產生，且形成極為均勻之皮膜。但，一旦促進此氫氣的產生，處理液之 pH 值將降低，而無法形成皮膜或僅能得到不均勻或密著力差之皮膜。因此，著眼於處理液之 pH

## 玖、發明說明

值，進行檢討，結果發現處理液 pH 值以 2~7 為佳。較佳為 3~4。處理液 pH 值未滿 2 時，因氫的產生，而易阻礙成膜，很難控制形成健全成膜所需之電位。另一方面，pH 值較 7 大時，處理液會不安定，又，有析出凝團之情形，故  
5 密著力會不足。又，於處理液之金屬離子與相對於該金屬離子之氟離子之莫耳比未滿四倍時，沒有發現析出。又，亦發現藉著添加有機物，以抑制或促進鹽濃度、溫度及基材表面上之氫產生反應，可控制析出速度。

於本發明之第 2 側面中使用之金屬離子、氟離子、含  
10 氟之錯離子、pH 調整、析出條件、皮膜之膜厚等可與第 1 側面相同。

於本發明之電解條件，只要將基材陰極電解皆可。詳細情形則記載於實施例。藉著電流可控制成膜速度。又，可控制電流與時間之乘積，即以電量控制成膜量。電流、  
15 電壓之最適當值及上限值則依照氧化物的種類及濃度而不同。

此發明之第 2 側面之對象之導電性材料，並無特別限定，但可適用於例如導電性高分子、導電性陶瓷、各種金屬、合金、各種金屬表面處理材等。形態亦以板、箔、線  
20 、棒等為首，亦可適用於進一步加工成表面經網狀或蝕刻處理等複雜形狀者。又，基材具導電性雖可成膜，但導電率以 0.1S/cm 以上為佳。未滿 0.1S/cm 之導電率，由於電阻大，故析出效率低。

第 1 圖係顯示於單側表面形成電解障蔽（圖中未示），

## 玖、發明說明

而另一側表面為導電性之材料上，連續形成金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之設備之構造圖。應可理解此設備係較圖示中更複雜。

主要構造係於導電輪 11、12 與導電性材料 1 之導電面  
5 相對向配設之電極 6 之間，充填電解液，而於導電輪 11、12 與電極 6 之間，以導電輪側為（－）極，電極側為（＋）極，配置直流電源裝置 7。又，該導電輪 11、12 係接觸被連續搬送，且單側表面經選擇性地形成電解障蔽之導電性材料 1 之另一側導電性表面。直流電源裝置 7 與導電輪  
10 11、12 之間則設置有開閉器 9，藉著將此開閉器 9 關閉，可對導電輪 11、12 與電極 6 之間外加電壓。又，藉著將開閉器 9 打開，則中斷電壓外加。

又，作為導電性材料 1 之搬送滾輪，於電解槽 2 之出入側設置有環形滾輪（圖中省略），以抑制電解液 3 朝槽外  
15 流出，於槽內則設置有下沈滾輪 15，16，以將電極 6 與導電性材料 1 之距離保持一定。

第 2 圖係顯示於二側表面為導電性之材料上形成金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之設備之構造圖。除了電極相對向於導電性材料 1 之表裏側設置外，其餘與圖 1 之說明  
20 相同。

第 3 圖係顯示於單側表面形成電解障蔽（圖中未示），而另一側表面為導電性之導電性材料上，連續形成金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之設備之構造圖。應可理解此設備係較圖示中更複雜。

## 玖、發明說明

主要構造為：被連續搬送且單側表面經選擇性地形成電解障蔽之導電性材料 1 之導電面相對向之進行方向，依次設置電極 5、電極 6，並於導電性材料 1、電極 5、電極 6 之間充填電解液 3，且於電極 5、電極 6 之間，以電極 5 側為（－）極，電極 6 側為（＋）極，配置直流電源裝置 7。又，直流電源裝置 7 與電極 6 之間則設置有開閉器 9，藉著將此開閉器 9 關閉，可對電極 5 與電極 6 之間外加電壓。又，藉著將開閉器 9 打開，則中斷電壓外加。又，作為導電性材料 1 之搬送滾輪，於電解槽 2 之出入側設置有環形滾輪 13、14，以抑制電解液 3 朝槽外流出，於槽內則設置有下沈滾輪 15、16，以將電極 5、電極 6 與導電性材料 1 之距離保持一定。

第 4 圖係顯示於二側表面為導電性之材料上形成金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之設備之構造圖。除了電極相對向於導電性材料 1 之表裏側設置外，其餘與圖 3 之說明相同。

此被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之導電性材料之用途有：形成於導電性橡膠或不鏽鋼箔表面之電容器用氧化物觸媒電極、各種鋼板之耐蝕性提升或樹脂／金屬間之密著性提升、朝各種基材上賦予光觸媒能、太陽電池、EL 顯示器、電子報用基板等形成於不鏽鋼箔上之絕緣性膜、圖案皮膜、及藉著對金屬材料賦予移動性而使其加工性提升等。

實施例

## 玖、發明說明

以下，以實施例具體地說明本發明。

### 實施例 1

此實施例係說明本發明之第 1 側面。

如下所述，使用各種處理液進行成膜後，評估其析出  
5 狀態。基材、處理液、處理條件及結果等則顯示於表 1、2。  
。

又，析出狀態評估，係以目測觀察成膜後及彎曲 90 度  
後之狀態，沒有剝離者為○，剝離者為×。進而，以掃描  
式電子顯微鏡 5000 倍觀察表面狀態，任意選擇之 4 處中，  
10 2 處以上有龜裂者為×，1 處有龜裂者為○，沒有龜裂者為  
◎。視需要，再進行截面觀察，以觀察皮膜構造。

於以下中，欲使其成膜之基材為金屬材料 A，較金屬  
材料 A 之標準電極電位低之金屬為金屬材料 B。

#### [ 實驗 No.1~6 ]

15 處理液使用鈦離子及氟離子之莫耳比為 1:1、1:2、1:3  
、1:4、1:5、1:6 之 0.1M 之氯化鈦及氟氫化銨之混合水溶  
液，並以氫氟酸及氨水將 pH 值調整至 3。於基材之金屬材  
料 A 使用鋁。於室溫下進行 5 分鐘成膜，成膜後，水洗後  
風乾。

#### 20 [ 實驗 No.7~13 ]

處理液使用 0.1M 之六氟鈦酸銨水溶液，並以氫氟酸  
及氨水將 pH 值調整至 1、3、5、7、9。基材之金屬材料 A  
使用鋁。於室溫下進行 5 分鐘成膜，成膜後，水洗後風乾  
。又，對於調整至 pH3 者亦進行 50℃、80℃ 之浴溫。

## 玖、發明說明

〔實驗 No.14~18〕

處理液使用 0.1M 之六氟銻酸銨水溶液，並以氫氟酸及氨水將 pH 值調整至 1、3、5、7、9。基材之金屬材料 A 使用鋁。於室溫下進行 5 分鐘成膜，成膜後，水洗後風乾。

5

〔實驗 No.19~24〕

處理液使用鈦離子及氟離子之莫耳比為 1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6 之 0.1M 之氯化鈦及氟氫化銨之混合水溶液，並以氫氟酸及氨水將 pH 值調整至 3。基材之金屬材料 A 使用不鏽鋼 (SUS304)，金屬材料 B 使用鋁。於室溫下進行 5 分鐘成膜，成膜後，水洗後風乾。

10

〔實驗 No.25~29〕

處理液使用 0.1M 之六氟鈦酸銨水溶液，並以氫氟酸及氨水將 pH 值調整至 1、3、5、7、9。基材之金屬材料 A 使用不鏽鋼 (SUS304)，金屬材料 B 使用鋁。於室溫下進行 5 分鐘成膜，成膜後，水洗後風乾。

15

〔實驗 No.30~34〕

處理液使用 0.1M 之六氟矽酸銨水溶液，並以氫氟酸及氨水將 pH 值調整至 1、3、5、7、9。基材之金屬材料 A 使用不鏽鋼 (SUS304)，金屬材料 B 使用鋁。於室溫下進行 5 分鐘成膜，成膜後，水洗後風乾。

20

〔實驗 No.35〕

第 1 層之處理液使用 pH 值經調整至 3 之 0.1M 之六氟鈦酸銨水溶液。基材之金屬材料 A 使用純鐵，金屬材料 B

## 玖、發明說明

使用鋅。於室溫下進行 2.5 分鐘成膜，水洗，風乾。第 2 層之處理液使用 pH 值經調整至 3 之 0.1M 之六氟矽酸鉍水溶液。與上述相同，金屬材料 B 使用鋅。於室溫下進行 2.5 分鐘成膜，成膜後，水洗，風乾。

### 5 [ 實驗 No.36 ]

第 1 層之處理液使用 pH 值經調整至 3 之 0.1M 之六氟鈦酸鉍水溶液。基材之金屬材料 A 使用純鐵，金屬材料 B 使用鋅。於室溫下進行 1 分鐘成膜，水洗，風乾。第 2、3、4、5 層之處理液則分別使用 pH 值經調整至 3 之 0.08M 之六氟鈦酸鉍與 0.02M 之六氟矽酸鉍水溶液、0.06M 之六氟鈦酸鉍與 0.04M 之六氟矽酸鉍水溶液、0.04M 之六氟鈦酸鉍與 0.06M 之六氟矽酸鉍水溶液、0.02M 之六氟鈦酸鉍與 0.08M 之六氟矽酸鉍水溶液。與上述相同，金屬材料 B 使用鋅。於室溫下進行 1 分鐘成膜，成膜後，水洗，風乾。

10

15

### [ 實驗 No.37 ]

使用於 0.1M 之六氟鈦酸鉍水溶液中添加 1wt%-之氯化鋅，使其溶解後，將 pH 值調整至 3 之處理液。基材之金屬材料 A 使用純鐵，金屬材料 B 使用鋅。於室溫下進行 5 分鐘成膜，成膜後，水洗，風乾。

20

### [ 實驗 No.38 ]

使用於 0.1M 之六氟鈦酸鉍水溶液中添加 1wt%-之氯化金，使其溶解後，將 pH 值調整至 3 之處理液。基材之金屬材料 A 使用純鐵，金屬材料 B 使用鋅。於室溫下進行 5

## 玖、發明說明

分鐘成膜，成膜後，水洗，風乾。

## 〔實驗 No.39〕

使用於 0.1M 之六氟鈦酸鉍水溶液中添加 1wt%之氯化鈦，使其溶解後，將 pH 值調整至 3 之處理液。基材之金屬材料 A 使用純鐵，金屬材料 B 使用鋅。於室溫下進行 5 分鐘成膜，成膜後，水洗，風乾。

## 〔實驗 No.40〕

使用於 0.1M 之六氟鈦酸鉍水溶液中，添加經以乙二胺四乙酸(EDTA)將對氟離子之反應封閉之 EDTA-鈷錯合物水溶液之處理液。基材之金屬材料 A 使用純鐵，金屬材料 B 使用鋅。於室溫下進行 5 分鐘成膜，成膜後，水洗，風乾。

表 1

實驗 No.	金屬材料		處理液			時間 (分鐘)	結果		備註
	A (基材)	B	處理液種類	液溫	pH		析出 狀態	表面 狀態	
1	鋁	—	0.1M 氯化鈦 + 0.05M 氟氫化鉍 (Ti : F (莫耳比) = 1 : 1)	室溫	3	5	×	×	比較例
2	鋁	—	0.1M 氯化鈦 + 0.1M 氟氫化鉍 (Ti : F (莫耳比) = 1 : 2)	室溫	3	5	×	×	比較例
3	鋁	—	0.1M 氯化鈦 + 0.15M 氟氫化鉍 (Ti : F (莫耳比) = 1 : 3)	室溫	3	5	×	×	比較例
4	鋁	—	0.1M 氯化鈦 + 0.2M 氟氫化鉍 (Ti : F (莫耳比) = 1 : 4)	室溫	3	5	○	○	實施例
5	鋁	—	0.1 氯化鈦 + 0.25M 氟氫化鉍 (Ti : F (莫耳比) = 1 : 5)	室溫	3	5	○	○	實施例



## 玖、發明說明

6	鋁	—	0.1M 氯化鈦 + 0.3M 氟氫化鈦 (Ti : F (莫耳比) = 1 : 6)	室溫	3	5	○	○	實施例
7	鋁	—	0.1M 六氟鈦酸鈦	室溫	1	5	×	×	比較例
8	鋁	—	0.1M 六氟鈦酸鈦	室溫	3	5	○	○	實施例
9	鋁	—	0.1M 六氟鈦酸鈦	50℃	3	5	○	○	實施例
10	鋁	—	0.1M 六氟鈦酸鈦	80℃	3	5	○	○	實施例
11	鋁	—	0.1M 六氟鈦酸鈦	室溫	5	5	○	○	實施例
12	鋁	—	0.1M 六氟鈦酸鈦	室溫	7	5	○	○	實施例
13	鋁	—	0.1M 六氟鈦酸鈦	室溫	9	5	×	×	比較例
14	鋁	—	0.1M 六氟鈦酸鉀	室溫	1	5	×	×	比較例
15	鋁	—	0.1M 六氟鈦酸鉀	室溫	3	5	○	○	實施例
16	鋁	—	0.1M 六氟鈦酸鉀	室溫	5	5	○	○	實施例
17	鋁	—	0.1M 六氟鈦酸鉀	室溫	7	5	○	○	實施例
18	鋁	—	0.1M 六氟鈦酸鉀	室溫	9	5	×	×	比較例
19	不鏽鋼 (sus304)	鋁	0.1M 氯化鈦 + 0.05M 氟氫化鈦 (Ti : F (莫耳比) = 1 : 1)	室溫	3	5	×	×	比較例
20	不鏽鋼 (sus304)	鋁	0.1M 氯化鈦 + 0.1M 氟氫化鈦 (Ti : F (莫耳比) = 1 : 2)	室溫	3	5	×	×	比較例
21	不鏽鋼 (sus304)	鋁	0.1M 氯化鈦 + 0.15M 氟氫化鈦 (Ti : F (莫耳比) = 1 : 3)	室溫	3	5	×	×	比較例

## 玖、發明說明

22	不鏽鋼 (sus304)	鋁	0.1M 氯化鈦 + 0.2M 氟氫化鈦 (Ti : F (莫耳比) = 1 : 4)	室溫	3	5	○	○	實施例
23	不鏽鋼 (sus304)	鋁	0.1 氯化鈦 + 0.25M 氟氫化鈦 (Ti : F (莫耳比) = 1 : 5)	室溫	3	5	○	○	實施例
24	不鏽鋼 (sus304)	鋁	0.1M 氯化鈦 + 0.3M 氟氫化鈦 (Ti : F (莫耳比) = 1 : 6)	室溫	3	5	○	○	實施例
25	不鏽鋼 (sus304)	鋁	0.1M 六氟鈦酸鈦	室溫	1	5	×	×	比較例
26	不鏽鋼 (sus304)	鋁	0.1M 六氟鈦酸鈦	室溫	3	5	○	◎	實施例
27	不鏽鋼 (sus304)	鋁	0.1M 六氟鈦酸鈦	室溫	5	5	○	○	實施例
28	不鏽鋼 (sus304)	鋁	0.1M 六氟鈦酸鈦	室溫	7	5	○	○	實施例
29	不鏽鋼 (sus304)	鋁	0.1M 六氟鈦酸鈦	室溫	9	5	×	×	比較例
30	不鏽鋼 (sus304)	鋁	0.1M 六氟矽酸鈦	室溫	1	5	×	×	比較例
31	不鏽鋼 (sus304)	鋁	0.1M 六氟矽酸鈦	室溫	3	5	○	◎	實施例
32	不鏽鋼 (sus304)	鋁	0.1M 六氟矽酸鈦	室溫	5	5	○	○	實施例
33	不鏽鋼 (sus304)	鋁	0.1M 六氟矽酸鈦	室溫	7	5	○	○	實施例
34	不鏽鋼 (sus304)	鋁	0.1M 六氟矽酸鈦	室溫	9	5	○	○	實施例

表 2

實驗 No.	金屬材料		處理液				時間 (分鐘)	結果			備註
	A (基材)	B	處理液種類	液溫	pH	添加劑		析出 狀態	表面 狀態	析出 構造	

## 玖、發明說明

35	鐵	鋅	1 層：0.1M 六氟鈦酸鉍	室溫	3	無	2.5	○	○	二層構造	實施例
			2 層：0.1M 六氟矽酸鉍	室溫	3	無	2.5				
36	鐵	鋅	1 層：0.1M 六氟鈦酸鉍	室溫	3	無	1	○	○	積層構造	實施例
			2 層：0.08M 六氟鈦酸鉍 + 0.02M 六氟矽酸鉍	室溫	3	無	1				
			3 層：0.06M 六氟鈦酸鉍 + 0.04M 六氟矽酸鉍	室溫	3	無	1				
			4 層：0.04M 六氟鈦酸鉍 + 0.06M 六氟矽酸鉍	室溫	3	無	1				
			5 層：0.02M 六氟鈦酸鉍 + 0.08M 六氟矽酸鉍	室溫	3	無	1				
37	鐵	鋅	0.1M 六氟鈦酸鉍	室溫	3	1% 氯化鋅	5	○	○	微分散構造	實施例
38	鐵	鋅	0.1M 六氟鈦酸鉍	室溫	3	1% 氯化金	5	○	○	微分散構造	實施例
39	鐵	鋅	0.1M 六氟鈦酸鉍	室溫	3	1% 氯化鈮	5	○	○	微分散構造	實施例
40	鐵	鋅	0.1M 六氟鈦酸鉍	室溫	3	EDTA-鋅	5	○	○	微分散構造	實施例

## 實施例 2

此實施例係說明本發明之第 2 側面。

如下所述，使用各種處理液進行成膜後，評估其析出狀態。基材、處理液、處理條件及結果等則顯示於表 2、4

5。

又，析出狀態評估，係以目測觀察成膜後及彎曲 90 度後之狀態，沒有剝離者為○，剝離者為×。進而，以掃描式電子顯微鏡 5000 倍觀察表面狀態，任意選擇之 4 處中，

## 玖、發明說明

2 處以上有龜裂者為x，1 處有龜裂者為○，沒有龜裂者為◎。進行析出前後之質量測定，以其差除以析出面積，求出每單位面積之析出量。視需要，再進行截面觀察，以觀察皮膜構造。

## 5 [ 實驗 No.101~106 ]

處理液使用鈦離子及氟離子之莫耳比為 1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6 之 0.1M 之氯化鈦及氟氫化銨之混合水溶液，並以氫氟酸及氨水將 pH 值調整至 3。基材使用導電性橡膠，電極材料使用鉑。於室溫下進行 5 分鐘電解成膜，

10 成膜後，水洗後風乾（參照表 3）。

## [ 實驗 No.107~113 ]

處理液使用 0.1M 之六氟鈦酸銨水溶液，並以氫氟酸及氨水將 pH 值調整至 1、3、5、7、9。基材使用導電性橡膠，電極材料使用鉑。於室溫下進行 5 分鐘成膜，成膜後

15 ，水洗後風乾。又，對於調整至 pH3 者亦進行 50℃、80℃ 之浴溫。

## [ 實驗 No.114~118 ]

處理液使用 0.1M 之六氟鎢酸銨水溶液，並以氫氟酸及氨水將 pH 值調整至 1、3、5、7、9。基材使用導電性橡膠，電極材料使用鉑。於室溫下進行 5 分鐘成膜，成膜後

20 ，水洗後風乾。

## [ 實驗 No.119~124 ]

處理液使用鈦離子及氟離子之莫耳比為 1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6 之 0.1M 之氯化鈦及氟氫化銨之混合水溶

## 玖、發明說明

液，並以氫氟酸及氨水將 pH 值調整至 3。基材使用不鏽鋼 (SUS304)，電極材料使用鉑。於室溫下進行 5 分鐘成膜，成膜後，水洗後風乾。

〔實驗 No.125~129〕

- 5 處理液使用 0.1M 之六氟鈦酸銨水溶液，並以氫氟酸及氨水將 pH 值調整至 1、3、5、7、9。基材使用不鏽鋼 (SUS304)，電極材料使用鉑。於室溫下進行 5 分鐘成膜，成膜後，水洗後風乾。

〔實驗 No.130~134〕

- 10 處理液使用 0.1M 之六氟矽酸銨水溶液，並以氫氟酸及氨水將 pH 值調整至 1、3、5、7、9。基材使用不鏽鋼 (SUS304)，電極材料使用鉑。於室溫下進行 5 分鐘成膜，成膜後，水洗後風乾。

〔實驗 No.135〕

- 15 第 1 層之處理液使用 pH 值經調整至 3 之 0.1M 之六氟鈦酸銨水溶液。基材使用純鐵，電極材料使用鉑。於室溫下進行 2.5 分鐘成膜，水洗，風乾。第 2 層之處理液使用 pH 值經調整至 3 之 0.1M 之六氟矽酸銨水溶液。於室溫下進行 2.5 分鐘成膜，成膜後，水洗，風乾。

- 20 〔實驗 No.136〕

第 1 層之處理液使用 pH 值經調整至 3 之 0.1M 之六氟鈦酸銨水溶液。基材使用純鐵，電極材料使用鉑。於室溫下進行 1 分鐘成膜，水洗，風乾。第 2、3、4、5 層之處理液則分別使用 pH 值經調整至 3 之 0.08M 之六氟鈦酸銨與

## 玖、發明說明

0.02M 之六氟矽酸鉍水溶液、0.06M 之六氟鉍酸鉍與  
0.04M 之六氟矽酸鉍水溶液、0.04M 之六氟鉍酸鉍與  
0.06M 之六氟矽酸鉍水溶液、0.02M 之六氟鉍酸鉍與  
0.08M 之六氟矽酸鉍水溶液。於室溫下分別進行 1 分鐘成  
5 膜，成膜後，水洗，風乾。

### 〔實驗 No.137〕

使用於 0.1M 之六氟鉍酸鉍水溶液中添加 1wt%之氯化  
鋅，使其溶解後，將 pH 值調整至 3 之處理液。基材使用  
純鐵，電極材料使用鉑。於室溫下進行 5 分鐘成膜，成膜  
10 後，水洗，風乾。

### 〔實驗 No.138〕

使用於 0.1M 之六氟鉍酸鉍水溶液中添加 1wt%之氯化  
金，使其溶解後，將 pH 值調整至 3 之處理液。基材使用  
純鐵，電極材料使用鉑。於室溫下進行 5 分鐘成膜，成膜  
15 後，水洗，風乾。

### 〔實驗 No.139〕

使用於 0.1M 之六氟鉍酸鉍水溶液中添加 1wt%之氯化  
鈹，使其溶解後，將 pH 值調整至 3 之處理液。基材使用  
純鐵，電極材料使用鉑。於室溫下進行 5 分鐘成膜，成膜  
20 後，水洗，風乾。

### 〔實驗 No.140〕

使用將 0.1M 之六氟鉍酸鉍水溶液之 pH 值調整至 3 後  
之處理液。基材使用一般玻璃。於室溫下進行 5 分鐘成膜  
，成膜後，水洗，風乾。

## 玖、發明說明

〔實驗 No.141〕

使用於 0.1M 之六氟鈦酸銨水溶液中，添加經以乙二胺四乙酸(EDTA)將對氟離子之反應封閉之 EDTA—鈾錯合物水溶液之處理液。基材使用純鐵，電極材料使用鉑。於室溫下進行 5 分鐘成膜，成膜後，水洗，風乾。

表 3

實驗 No.	導電性材料		處理液			處理條件		結果			備註
	基材	電極材料	處理液種類	液溫	pH	電位控制 (mv)	時間 (分)	析出狀態	表面狀態	析出量	
101	導電性橡膠	鉑	0.1M 氯化鈦 + 0.05M 氟氫化銨 (Ti : F (其耳比) = 1 : 1)	室溫	3	50	5	×	×	-	比較例
102	導電性橡膠	鉑	0.1M 氯化鈦 + 0.1M 氟氫化銨 (Ti : F (其耳比) = 1 : 2)	室溫	3	50	5	×	×	-	比較例
103	導電性橡膠	鉑	0.1M 氯化鈦 + 0.15M 氟氫化銨 (Ti : F (其耳比) = 1 : 3)	室溫	3	50	5	×	×	-	比較例
104	導電性橡膠	鉑	0.1M 氯化鈦 + 0.2M 氟氫化銨 (Ti : F (其耳比) = 1 : 4)	室溫	3	50	5	○	○	約 $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	實施例
105	導電性橡膠	鉑	0.1 氯化鈦 + 0.25M 氟氫化銨 (Ti : F (其耳比) = 1 : 5)	室溫	3	50	5	○	○	約 $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	實施例
106	導電性橡膠	鉑	0.1M 氯化鈦 + 0.3M 氟氫化銨 (Ti : F (其耳比) = 1 : 6)	室溫	3	50	5	○	○	約 $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	實施例
107	導電性橡膠	鉑	0.1M 六氟鈦酸銨	室溫	1	50	5	×	×	-	比較例
108	導電性橡膠	鉑	0.1M 六氟鈦酸銨	室溫	3	50	5	○	○	約 $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	實施例
109	導電性橡膠	鉑	0.1M 六氟鈦酸銨	50℃	3	50	5	○	○	約 $25 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	實施例

## 玖、發明說明

110	導電性橡膠	鉑	0.1M 六氟鈦酸鉍	80℃	3	50	5	○	○	約 50 $\mu$ g/cm <sup>2</sup>	實施例
111	導電性橡膠	鉑	0.1M 六氟鈦酸鉍	室溫	5	50	5	○	○	約 1 $\mu$ g/cm <sup>2</sup>	實施例
112	導電性橡膠	鉑	0.1M 六氟鈦酸鉍	室溫	7	50	5	○	○	約 1 $\mu$ g/cm <sup>2</sup>	實施例
113	導電性橡膠	鉑	0.1M 六氟鈦酸鉍	室溫	9	50	5	x	x	-	比較例
114	導電性橡膠	鉑	0.1M 六氟鎢酸鉀	室溫	1	50	5	x	x	-	比較例
115	導電性橡膠	鉑	0.1M 六氟鎢酸鉀	室溫	3	50	5	○	○	約 1 $\mu$ g/cm <sup>2</sup>	實施例
116	導電性橡膠	鉑	0.1M 六氟鎢酸鉀	室溫	5	50	5	○	○	約 1 $\mu$ g/cm <sup>2</sup>	實施例
117	導電性橡膠	鉑	0.1M 六氟鎢酸鉀	室溫	7	50	5	○	○	約 1 $\mu$ g/cm <sup>2</sup>	實施例
118	導電性橡膠	鉑	0.1M 六氟鎢酸鉀	室溫	9	50	5	x	x	-	比較例
119	SUS304	鉑	0.1M 氯化鈦 + 0.05M 氟氫化鉍 (Ti: F (莫耳比) = 1: 1)	室溫	3	50	5	x	x	-	比較例
120	SUS304	鉑	0.1M 氯化鈦 + 0.1M 氟氫化鉍 (Ti: F (莫耳比) = 1: 2)	室溫	3	50	5	x	x	-	比較例
121	SUS304	鉑	0.1M 氯化鈦 + 0.15M 氟氫化鉍 (Ti: F (莫耳比) = 1: 3)	室溫	3	50	5	x	x	-	比較例
122	SUS304	鉑	0.1M 氯化鈦 + 0.2M 氟氫化鉍 (Ti: F (莫耳比) = 1: 4)	室溫	3	50	5	○	○	約 1 $\mu$ g/cm <sup>2</sup>	實施例
123	SUS304	鉑	0.1 氯化鈦 + 0.25M 氟氫化鉍 (Ti: F (莫耳比) = 1: 5)	室溫	3	50	5	○	○	約 1 $\mu$ g/cm <sup>2</sup>	實施例
124	SUS304	鉑	0.1M 氯化鈦 + 0.3M 氟氫化鉍 (Ti: F (莫耳比) = 1: 6)	室溫	3	50	5	○	○	約 1 $\mu$ g/cm <sup>2</sup>	實施例
125	SUS304	鉑	0.1M 六氟鈦酸鉍	室溫	1	50	5	x	x	-	比較例



## 玖、發明說明

126	SUS304	鉑	0.1M 六氟鈦酸銨	室溫	3	50	5	○	◎	約 $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	實施例
127	SUS304	鉑	0.1M 六氟鈦酸銨	室溫	5	50	5	○	○	約 $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	實施例
128	SUS304	鉑	0.1M 六氟鈦酸銨	室溫	7	50	5	○	○	約 $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	實施例
129	SUS304	鉑	0.1M 六氟鈦酸銨	室溫	9	50	5	×	×	-	比較例
130	SUS304	鉑	0.1M 六氟矽酸銨	室溫	1	50	5	×	×	-	比較例
131	SUS304	鉑	0.1M 六氟矽酸銨	室溫	3	50	5	○	◎	約 $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	實施例
132	SUS304	鉑	0.1M 六氟矽酸銨	室溫	5	50	5	○	○	約 $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	實施例
133	SUS304	鉑	0.1M 六氟矽酸銨	室溫	7	50	5	○	○	約 $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	實施例
134	SUS304	鉑	0.1M 六氟矽酸銨	室溫	9	50	5	○	○	-	實施例

表 4

實驗 No.	導電性材料		處理液				處理條件		結果				備註
	基材	電極材料	處理液種類	液溫	pH	添加物	電位控制 (mv)	時間	析出狀態	表面狀態	析出量	析出構造	
135	鐵	鉑	1層：0.1M 六氟鈦酸銨	室溫	3	無	50	2.5分	○	○	約 $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	二層構造	實施例
			2層：0.1M 六氟矽酸銨	室溫	3	無	50	2.5分					
136	鐵	鉑	1層：0.1M 六氟鈦酸銨	室溫	3	無	50	1分	○	○	約 $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	積層構造	實施例

## 玖、發明說明

			2 層：0.08M 六氟鈦酸鉍 + 0.02M 六 氟矽酸鉍	室 溫	3	無	50	1 分					
			3 層：0.06M 六氟鈦酸鉍 + 0.04M 六 氟矽酸鉍	室 溫	3	無	50	1 分					
			4 層：0.04M 六氟鈦酸鉍 + 0.06M 六 氟矽酸鉍	室 溫	3	無	50	1 分					
			5 層：0.02M 六氟鈦酸鉍 + 0.08M 六 氟矽酸鉍	室 溫	3	無	50	1 分					
137	鐵	鉑	0.1M 六氟鈦 酸鉍	室 溫	3	1% 氟 化鋅	50	5 分	○	○	約 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	微分散 構造	實施 例
138	鐵	鉑	0.1M 六氟鈦 酸鉍	室 溫	3	1% 氟 化金	50	5 分	○	○	約 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	微分散 構造	實施 例
139	鐵	鉑	0.1M 六氟鈦 酸鉍	室 溫	3	1% 氟 化鈮	50	5 分	○	○	約 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	微分散 構造	實施 例
140	玻 璃	-	0.1M 六氟鈦 酸鉍	室 溫	3	無	-	5 小 時	-	○	約 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		比較 例
141	鐵	鉑	0.1M 六氟鈦 酸鉍	室 溫	3	EDTA- 鈷	50	5 分	○	○	約 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	微分散 構造	實施 例

## 實施例 3

〔實驗 No.201~228〕

以各種電鍍鋼板作為基材，分別以六氟矽酸鉍水溶液、六氟鈦酸鉍水溶液、六氟鋇酸鉍水溶液浸漬成膜。成膜於室溫下進行 5 分鐘，成膜後，水洗，風乾。(表 5)

〔實驗 No.301~321〕

以各種電鍍鋼板作為基材，分別使用六氟矽酸鉍水溶液、六氟鈦酸鉍水溶液、六氟鋇酸鉍水溶液，以鉑為對極

## 玖、發明說明

之陰極電解進行成膜。成膜於室溫下進行 5 分鐘，成膜後，水洗，風乾。(表 6)

[ 實驗 No.401~421 ]

以各種電鍍鋼板作為基材，分別使用六氟矽酸鉍水溶液、六氟鈦酸鉍水溶液、六氟鋁酸鉍水溶液，以鋁為對極之陰極電解進行成膜。成膜於室溫下進行 5 分鐘，成膜後，水洗，風乾。(表 7)

一次塗料密著性，使用棒狀塗佈機，將三聚氰胺醇酸樹脂塗料（關西塗料股份有限公司製，amirac(音譯) #1000）塗布至乾燥膜厚為 30 $\mu$ m，以爐溫 130 $^{\circ}$ C 燒結 20 分鐘。之後，放置一晚後，施予 7mm 的杯突加工。於其加工部貼上黏著膠帶（NICHIBAN 股份有限公司：商品名 cerratape），快速地拉扯於斜向之 45 $^{\circ}$ C 方向，使其剝離，以剝離面積率，進行以下評估。

15      ○：剝離面積率 5%以下

△：剝離面積率 5%以上、未滿 50%

x   ：剝離面積率 5%以上

二次塗料密著性則與一次塗料密著性相同，塗布三聚氰胺醇酸塗料，放置一晚後，於沸騰水中浸漬 30 分鐘。之後，施予 7mm 的杯突加工。於其加工部貼上黏著膠帶（NICHIBAN 股份有限公司：商品名 cerratape），快速地拉扯於斜向之 45 $^{\circ}$ C 方向，使其剝離，以剝離面積率，進行以下評估。

○：剝離面積率 10%以下

## 玖、發明說明

△：剝離面積率 10%以上、未滿 60%

×：剝離面積率 60%以上

平板耐蝕性則採用記載於 JIS Z 2371 之鹽水噴霧試驗方法，於氣氛溫度 35℃ 下，對試驗板吹附 5%之 NaCl 水溶液，以 240 小時後之白鏽產生率，進行以下評估。

○：白鏽產生率 10%以下

△：白鏽產生率 10%以上、未滿 30%

×：白鏽產生率 30%以上

加工部耐蝕性則是施予 7mm 的杯突加工後，採用記載於 JIS Z 2371 之鹽水噴霧試驗方法，於氣氛溫度 35℃ 下，對試驗板吹附 5%之 NaCl 水溶液，以 72 小時後之加工部之白鏽產生率，進行以下評估。

○：白鏽產生率 10%以下

△：白鏽產生率 10%以上、未滿 30%

×：白鏽產生率 30%以上

表 5

實驗 No.	電極材料	處理液				耐蝕性		塗料密著性		備註
	基材	處理液種類	液溫	pH	時間(分)	平板	加工部	1次	2次	
201	電氣鍍 鋅鋼板	0.1M 六氟矽 酸胺	室溫	3	10	○	○	○	○	實施例
202	電氣鍍 鋅鋼板	0.1M 六氟鈦 酸胺	室溫	3	10	○	○	○	○	實施例
203	電氣鍍 鋅鋼板	0.1M 六氟鋁 酸胺	室溫	3	10	○	○	○	○	實施例
204	電氣鍍 鋅鋼板	無處理				×	×	×	×	比較例
205	熔融鍍 鋅鋼板	0.1M 六氟矽 酸胺	室溫	3	10	○	○	○	○	實施例
206	熔融鍍 鋅鋼板	0.1M 六氟鈦 酸胺	室溫	3	10	○	○	○	○	實施例
207	熔融鍍	0.1M 六氟鋁	室溫	3	10	○	○	○	○	實施例

## 玖、發明說明

	鋅銅板	酸胺								
208	熔融鍍鋅銅板	無處理				×	×	×	×	比較例
209	熔融鍍鋁銅板	0.1M 六氟矽酸胺	室溫	3	10	○	○	○	○	實施例
210	熔融鍍鋁銅板	0.1M 六氟鈦酸胺	室溫	3	10	○	○	○	○	實施例
211	熔融鍍鋁銅板	0.1M 六氟鉛酸胺	室溫	3	10	○	○	○	○	實施例
212	鍍鋅銅板	無處理				×	×	×	×	比較例
213	合金化熔融鍍鋅銅板	0.1M 六氟矽酸胺	室溫	3	10	○	○	○	○	實施例
214	合金化熔融鍍鋅銅板	0.1M 六氟鈦酸胺	室溫	3	10	○	○	○	○	實施例
215	合金化熔融鍍鋅銅板	0.1M 六氟鉛酸胺	室溫	3	10	○	○	○	○	實施例
216	合金化熔融鍍鋅銅板	無處理				×	×	×	×	比較例
217	熔融鍍鋅鋁銅板	0.1M 六氟矽酸胺	室溫	3	10	○	○	○	○	實施例
218	熔融鍍鋅鋁銅板	0.1M 六氟鈦酸胺	室溫	3	10	○	○	○	○	實施例
219	熔融鍍鋅鋁銅板	0.1M 六氟鉛酸胺	室溫	3	10	○	○	○	○	實施例
220	熔融鍍鋅鋁銅板	無處理				×	×	×	×	比較例
221	鍍錫銅板	0.1M 六氟矽酸胺	室溫	3	10	○	○	○	○	實施例
222	鍍錫銅板	0.1M 六氟鈦酸胺	室溫	3	10	○	○	○	○	實施例
223	鍍錫銅板	0.1M 六氟鉛酸胺	室溫	3	10	○	○	○	○	實施例
224	鍍錫銅板	無處理				△	△	△	△	比較例
225	鍍鉻銅板	0.1M 六氟矽酸胺	室溫	3	10	○	○	○	○	實施例
226	鍍鉻銅板	0.1M 六氟鈦酸胺	室溫	3	10	○	○	○	○	實施例
227	鍍鉻銅板	0.1M 六氟鉛酸胺	室溫	3	10	○	○	○	○	實施例
228	鍍鉻銅板	無處理				△	△	△	△	比較例

## 玖、發明說明

表 6

實驗 No.	電極材料		處理液			處理條件		耐蝕性		塗料著 密性		備註
	基材	不溶性 材料	處理液種類	液溫	pH	電流控 制 (mA/ cm <sup>2</sup> )	時間 (分)	平 板	加 工 部	1 次	2 次	
301	電氣鍍鋅 鋼板	鉑	0.1M 六氟矽 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
302	電氣鍍鋅 鋼板	鉑	0.1M 六氟鈦 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
303	電氣鍍鋅 鋼板	鉑	0.1M 六氟鋁 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
304	熔融鍍鋅 鋼板	鉑	0.1M 六氟矽 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
305	熔融鍍鋅 鋼板	鉑	0.1M 六氟鈦 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
306	熔融鍍鋅 鋼板	鉑	0.1M 六氟鋁 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
307	熔融鍍鋁 鋼板	鉑	0.1M 六氟矽 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
308	熔融鍍鋁 鋼板	鉑	0.1M 六氟鈦 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
309	熔融鍍鋁 鋼板	鉑	0.1M 六氟鋁 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
310	合金化溶 融鍍鋅鋼 板	鉑	0.1M 六氟矽 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
311	合金化溶 融鍍鋅鋼 板	鉑	0.1M 六氟鈦 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
312	合金化溶 融鍍鋅鋼 板	鉑	0.1M 六氟鋁 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
313	熔融鍍鋅 鋁鋼板	鉑	0.1M 六氟矽 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
314	熔融鍍鋅 鋁鋼板	鉑	0.1M 六氟鈦 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
315	熔融鍍鋅 鋁鋼板	鉑	0.1M 六氟鋁 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例

## 玖、發明說明

316	鍍錫銅板	鉑	0.1M 六氟矽酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
317	鍍錫銅板	鉑	0.1M 六氟鈦酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
318	鍍錫銅板	鉑	0.1M 六氟鋁酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
319	鍍鉻銅板	鉑	0.1M 六氟矽酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
320	鍍鉻銅板	鉑	0.1M 六氟鈦酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
321	鍍鉻銅板	鉑	0.1M 六氟鋁酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例

表 7

實驗 No.	電極材料		處理液			處理條件		耐蝕 性		塗料 密著 性		備 註
	基材	電 極	處理液種類	液 溫	pH	電流控 制 (mA/ cm <sup>2</sup> )	時間 (分)	平 板	加 工 部	1 次	2 次	
401	電氣鍍鋅銅板	鋁	0.1M 六氟矽酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
402	電氣鍍鋅銅板	鋁	0.1M 六氟鈦酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
403	電氣鍍鋅銅板	鋁	0.1M 六氟鋁酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
404	熔融鍍鋅銅板	鋁	0.1M 六氟矽酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
405	熔融鍍鋅銅板	鋁	0.1M 六氟鈦酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
406	熔融鍍鋅銅板	鋁	0.1M 六氟鋁酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
407	熔融鍍鋁銅板	鋁	0.1M 六氟矽酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
408	熔融鍍鋁銅板	鋁	0.1M 六氟鈦酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例
409	熔融鍍鋁銅板	鋁	0.1M 六氟鋁酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施例

## 玖、發明說明

												例
410	合金化熔融鍍 鋅鋼板	鋁	0.1M 六氟矽 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施 例
411	合金化熔融鍍 鋅鋼板	鋁	0.1M 六氟鈦 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施 例
412	合金化熔融鍍 鋅鋼板	鋁	0.1M 六氟鋇 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施 例
413	熔融鍍鋅鋁鋼 板	鋁	0.1M 六氟矽 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施 例
414	熔融鍍鋅鋁鋼 板	鋁	0.1M 六氟鈦 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施 例
415	熔融鍍鋅鋁鋼 板	鋁	0.1M 六氟鋇 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施 例
416	鍍錫鋼板	鋁	0.1M 六氟矽 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施 例
417	鍍錫鋼板	鋁	0.1M 六氟鈦 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施 例
418	鍍錫鋼板	鋁	0.1M 六氟鋇 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施 例
419	鍍鉻鋼板	鋁	0.1M 六氟矽 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施 例
420	鍍鉻鋼板	鋁	0.1M 六氟鈦 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施 例
421	鍍鉻鋼板	鋁	0.1M 六氟鋇 酸胺	室溫	3	100	5	○	○	○	○	實施 例

## 實施例 4

〔實驗 No.501~520〕

以不鏽鋼板、純鐵作為基材，分別使用六氟矽酸胺水溶液、六氟鈦酸胺水溶液、六氟鋇酸胺水溶液，以第 1~4 圖所示之電解設備進行成膜。(表 8)

又，析出狀態評估以與實施例 1、2 相同方法進行。



## 玖、發明說明

表 8

實驗 No.	基 材		對 極 種 類	處 理 面	電 解 液				電 流 (A/dm <sup>2</sup> )	搬 送 速 度 (mpm)	結 果		使 用 裝 置	備 註
	種 類	板 厚 ( $\mu$ m)			種 類	pH	溫 度	有 無 循 環			析 出 狀 態	表 面 狀 態		
501	不 鏽 鋼 板	10	鋁	單 面	0.1M 六 氟 鈦 酸 胺	3	50 °C	有	10	1	○	○	第 1 圖	實 施 例
502	不 鏽 鋼 板	10	鋁	雙 面	0.1M 六 氟 鈦 酸 胺	3	50 °C	有	10	1	○	○	第 2 圖	實 施 例
503	不 鏽 鋼 板	10	鋁	單 面	0.1M 六 氟 鈦 酸 胺	3	50 °C	無	1	1	○	○	第 1 圖	實 施 例
504	不 鏽 鋼 板	10	鋁	雙 面	0.1M 六 氟 鈦 酸 胺	3	50 °C	無	1	1	○	○	第 2 圖	實 施 例
505	不 鏽 鋼 板	10	鋁	單 面	0.1M 六 氟 鈦 酸 胺	3	50 °C	有	將 基 材 與 對 極 短 路	1	○	○	第 1 中 圖 電 極 短 路	實 施 例
506	不 鏽 鋼 板	10	鋁	雙 面	0.1M 六 氟 鈦 酸 胺	3	50 °C	有	將 基 材 與 對 極 短 路	1	○	○	第 2 中 圖 電 極 短 路	實 施 例
507	不 鏽 鋼 板	10	鋁	單 面	0.1M 六 氟 鈦 酸 胺	3	50 °C	有	10	1	○	○	第 3 圖	實 施 例
508	不 鏽 鋼 板	10	鋁	雙 面	0.1M 六 氟 鈦 酸 胺	3	50 °C	有	10	1	○	○	第 4 圖	實 施 例
509	不 鏽 鋼 板	100	鋁	單 面	0.1M 六 氟 鈦 酸 胺	3	50 °C	有	10	1	○	○	第 1 圖	實 施 例
510	不 鏽 鋼 板	100	鋁	雙 面	0.1M 六 氟 鈦 酸 胺	3	50 °C	有	10	1	○	○	第 2 圖	實 施 例
511	不 鏽 鋼 板	100	鋁	單 面	0.1M 六 氟 鈦 酸 胺	3	50 °C	有	將 基 材 與 對 極 短 路	1	○	○	第 1 中 圖 電 極 短 路	實 施 例
512	不 鏽 鋼 板	100	鋁	雙 面	0.1M 六 氟 鈦 酸 胺	3	50 °C	有	將 基 材 與 對 極 短 路	1	○	○	第 2 中 圖 電 極 短 路	實 施 例

## 玖、發明說明

513	不鏽鋼板	100	鋁	單面	0.1M 六 氟矽酸 胺	3	50 ℃	有	10	1	○	○	第 3 圖	實 施 例
514	不鏽鋼板	100	鋁	雙面	0.1M 六 氟矽酸 胺	3	50 ℃	有	10	5	○	○	第 4 圖	實 施 例
515	鐵	200	鋁	單面	0.1M 六 氟鎢酸 胺	3	50 ℃	有	10	10	○	○	第 1 圖	實 施 例
516	鐵	200	鋁	雙面	0.1M 六 氟鎢酸 胺	3	50 ℃	有	10	10	○	○	第 2 圖	實 施 例
517	鐵	200	鋁	單面	0.1M 六 氟鎢酸 胺	3	50 ℃	有	將基材 與對極 短路	10	○	○	第 1 圖中 電極 短路	實 施 例
518	鐵	200	鋁	雙面	0.1M 六 氟鎢酸 胺	3	50 ℃	有	將基材 與對極 短路	10	○	○	第 2 圖中 電極 短路	實 施 例
519	鐵	200	鋁	單面	0.1M 六 氟鎢酸 胺	3	50 ℃	有	10	10	○	○	第 3 圖	實 施 例
520	鐵	200	鋁	雙面	0.1M 六 氟鎢酸 胺	3	50 ℃	有	10	10	○	○	第 4 圖	實 施 例

## 產業上之可利用性

如上所述，本發明之藉由水溶液朝金屬材料上被覆氧化  
 化物皮膜及／或氫氧化物皮膜之製造方法可用簡便的設備  
 迅速地製作以耐蝕性及絕緣性為首之各種機能、各種構造  
 5 之各種（氫）氧化物皮膜，又，具有此（氫）氧化物皮膜  
 之金屬材料由於可適用於各種用途，故其工業上之意義重  
 大。

## 【圖式簡單說明】

第 1 圖係直接電解／單面被覆之設備之構造圖。

10 第 2 圖係直接電解／雙面被覆之設備之構造圖。

第 3 圖係間接電解／單面被覆之設備之構造圖。

第 4 圖係間接電解／雙面被覆之設備之構造圖。

## 玖、發明說明

### 【圖式之主要元件代表符號表】

- 1...導電性材料
- 2...電解槽
- 3...電解液
- 5...電極
- 6...電極
- 7...直流電源裝置
- 9...開閉器
- 11...導電輪
- 12...導電輪
- 13...環形滾輪
- 14...環形滾輪
- 15...下沈滾輪
- 16...下沈滾輪

## 拾、申請專利範圍

1. 一種被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料之製造方法，係於 pH2~7 之處理水溶液中，使金屬材料浸漬，而於該金屬材料表面形成金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之皮膜者；又，該處理水溶液中含有金屬離子及該金屬離子莫耳比 4 倍以上之氟離子，以及／或含有錯離子，該錯離子則含有金屬及該金屬莫耳比 4 倍以上之氟；又，前述形成之金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之皮膜中係含有前述金屬離子。  
5
2. 如申請專利範圍第 1 項之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料之製造方法，其中係使用複數種含有不同金屬離子之處理水溶液，以形成複數層之金屬氧化物及／或金屬氫氧化物皮膜。  
10
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料之製造方法，其中前述處理水溶液含有複數金屬離子。  
15
4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料之製造方法，其中係使用複數種前述複數金屬離子濃度不同之處理水溶液，以形成濃度傾斜型皮膜。
- 20 5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料之製造方法，其中前述處理水溶液進一步含有不會與氟形成錯合物及／或修飾成不會與氟形成錯合物之金屬離子。
6. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之被覆金屬氧化物及／

## 拾、申請專利範圍

- 或金屬氫氧化物之金屬材料之製造方法，其中前述處理水溶液係含氟金屬錯化合物之水溶液。
7. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料之製造方法，其中前述處理水溶液之 pH 值為 3~4。
8. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料之製造方法，其中係將前述金屬材料與較該金屬材料標準電極電位低之金屬材料短路後，浸漬於前述處理水溶液。
9. 一種被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料，係於金屬材料表面具有以申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項之方法得到之金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之皮膜者。
10. 如申請專利範圍第 9 項之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料，其中前述金屬材料為板厚 10 $\mu$ m 以上之不鏽鋼板。
11. 如申請專利範圍第 9 項之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料，其中前述金屬材料為鋼板或電鍍鋼板。
12. 如申請專利範圍第 11 項之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之金屬材料，其中前述電鍍鋼板係具有以鋅及／或鋁為主之電鍍層者。
13. 一種被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之導電性材料之製造方法，係於 pH2~7 之處理水溶液中，將導電

## 拾、申請專利範圍

- 性材料電解，而於該導電性材料表面形成金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之皮膜者；又，該處理水溶液中含有金屬離子及該金屬離子莫耳比 4 倍以上之氟離子，以及／或含有錯離子，該錯離子則含有金屬及該金屬莫耳比 4 倍以上之氟；又，前述形成之金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之皮膜中係含有前述金屬離子。
- 5
14. 如申請專利範圍第 13 項之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之導電性材料之製造方法，其中係使用複數種含有不同金屬離子之處理水溶液，以形成複數層之金屬氧化物及／或金屬氫氧化物皮膜。
- 10
15. 如申請專利範圍第 13 項或第 14 項之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之導電性材料之製造方法，其中前述處理水溶液含有複數金屬離子。
16. 如申請專利範圍第 13 項或第 14 項之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之導電性材料之製造方法，其中係使用複數種前述複數金屬離子濃度不同之處理水溶液，以形成濃度傾斜型皮膜。
- 15
17. 如申請專利範圍第 13 項或第 14 項之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之導電性材料之製造方法，其中前述處理水溶液進一步含有不會與氟形成錯合物及／或修飾成不會與氟形成錯合物之金屬離子。
- 20
18. 如申請專利範圍第 13 項或第 14 項之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之導電性材料之製造方法，其中前述處理水溶液係含氟金屬錯化合物之水溶液。

## 拾、申請專利範圍

19. 如申請專利範圍第 13 項或第 14 項之被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之導電性材料之製造方法，其中前述處理水溶液之 pH 值為 3~4。
- 5 20. 一種於申請專利範圍第 13 項或第 14 項之導電性材料上連續被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物，以製造被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之導電性材料之製造方法，係用以電解前述導電性材料者，該方法係於與前述導電性材料之導電面對向配設之電極之間，充填電解液，使導電輪接觸於導電性材料之導電面，以前述導電輪側為（－）極，前述電極側為（＋）極，外加電壓。
- 10
21. 一種於申請專利範圍第 13 項或第 14 項之導電性材料上連續被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物，以製造被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之導電性材料之製造方法，係用以電解前述導電性材料者，該方法係於與前述導電性材料之導電面對向之前述導電性材料之進行方向，配設二系統電極，並於前述導電性材料與前述電極群間充填電解液，以前述一系統之電極側為（－）極，另一系統之電極側為（＋）極，外加電壓。
- 15
- 20 22. 一種被覆金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之導電性材料，係於導電性材料表面，具有以申請專利範圍第 13 項至第 21 項中任一項之方法製作之金屬氧化物及／或金屬氫氧化物之皮膜者。
23. 如申請專利範圍第 22 項之被覆金屬氧化物及／或金屬

## 拾、申請專利範圍

氮氧化物之導電性材料，其中前述導電性材料之電傳導度為  $0.1\text{S/cm}$  以上。

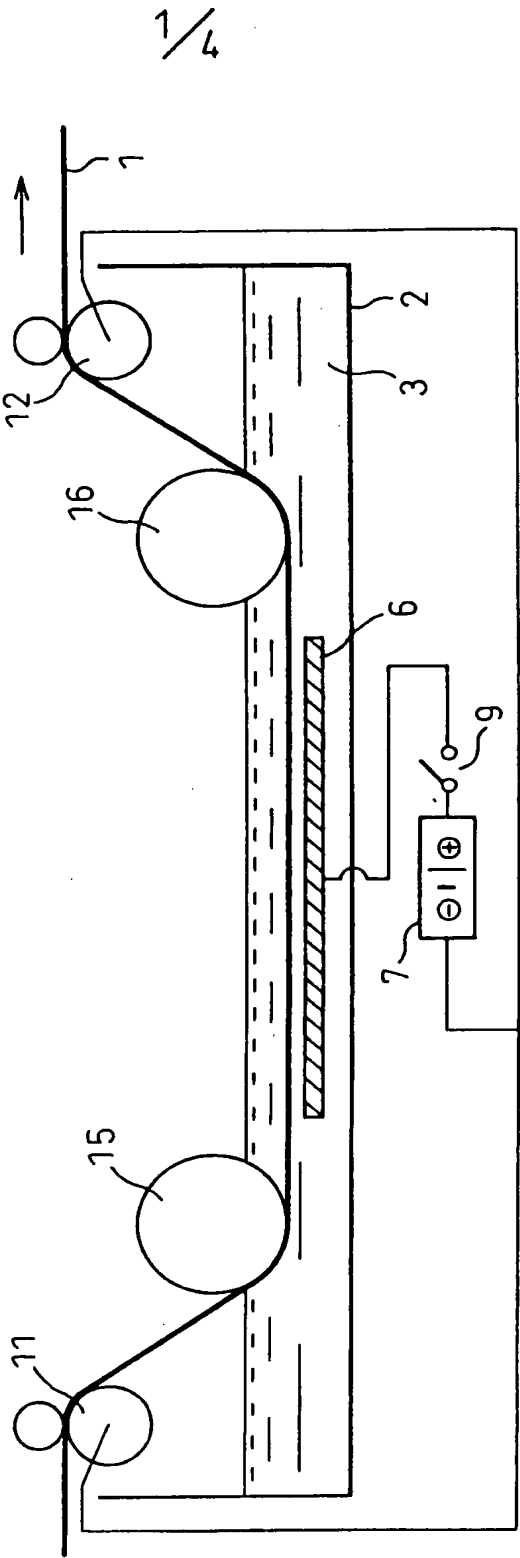
24. 如申請專利範圍第 22 項之被覆金屬氧化物及／或金屬氮氧化物之導電性材料，其中前述金屬材料為板厚  
5  $10\mu\text{m}$  以上之不鏽鋼板。

25. 如申請專利範圍第 22 項之被覆金屬氧化物及／或金屬氮氧化物之導電性材料，其中前述金屬材料為鋼板或電鍍鋼板。

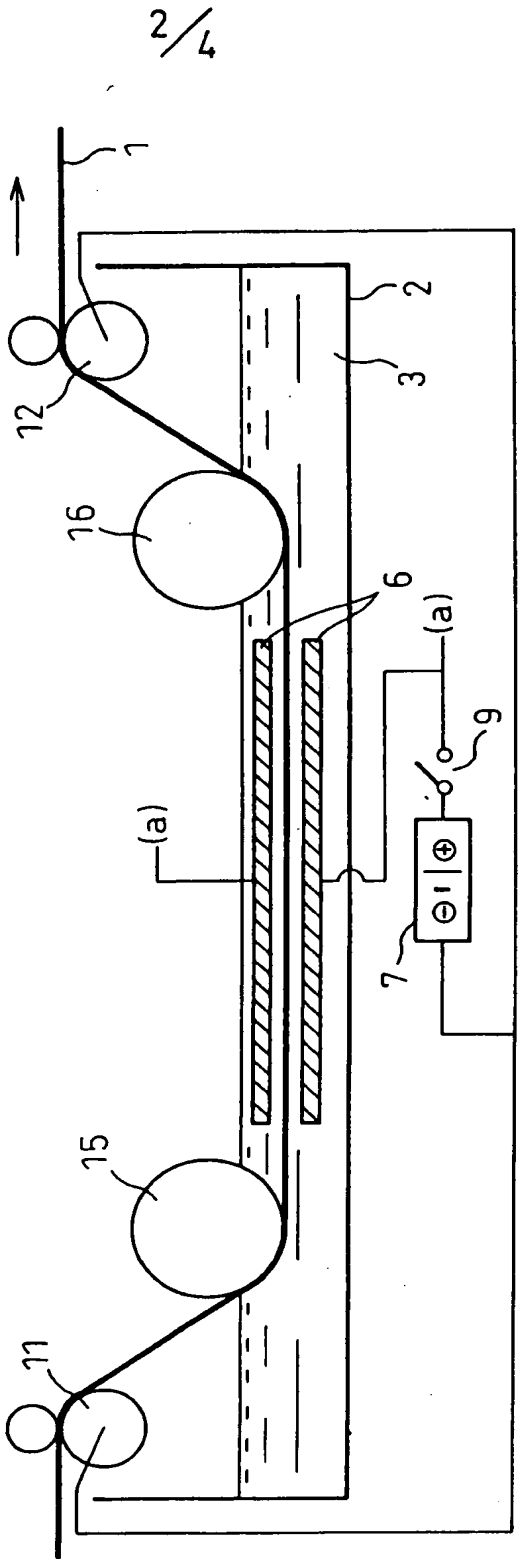
26. 如申請專利範圍第 25 項之被覆金屬氧化物及／或金屬氮氧化物之導電性材料，其中前述金屬材料係具有以鋅  
10 及／或鋁為主之電鍍層之電鍍鋼板。

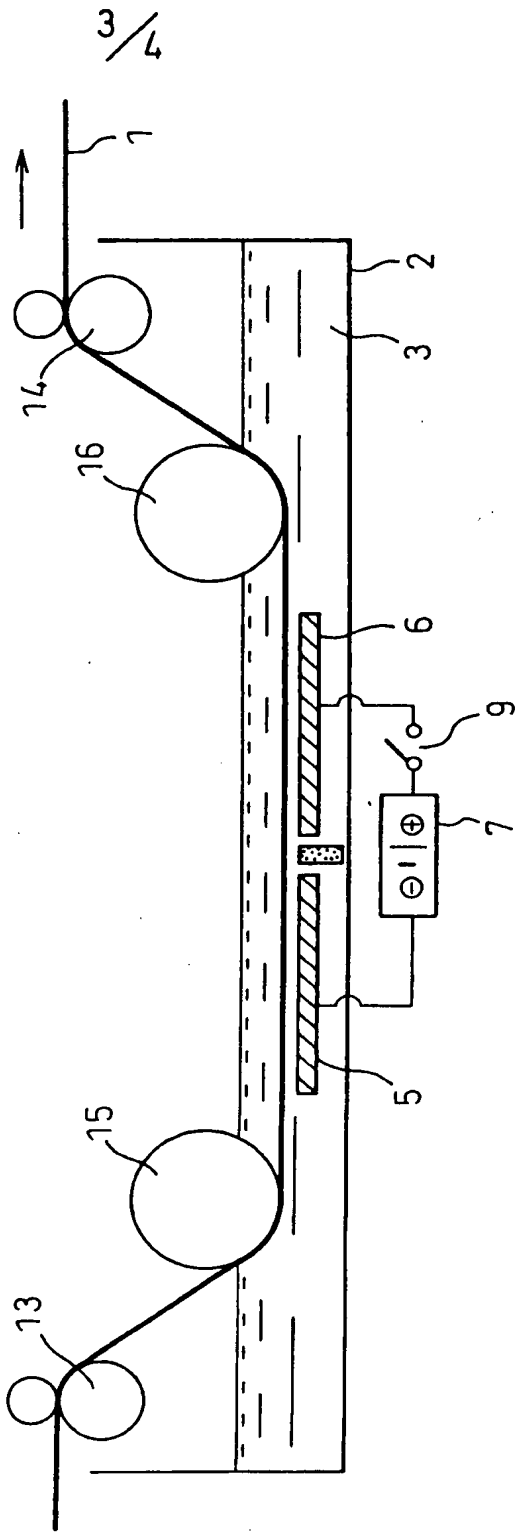


第 1 圖

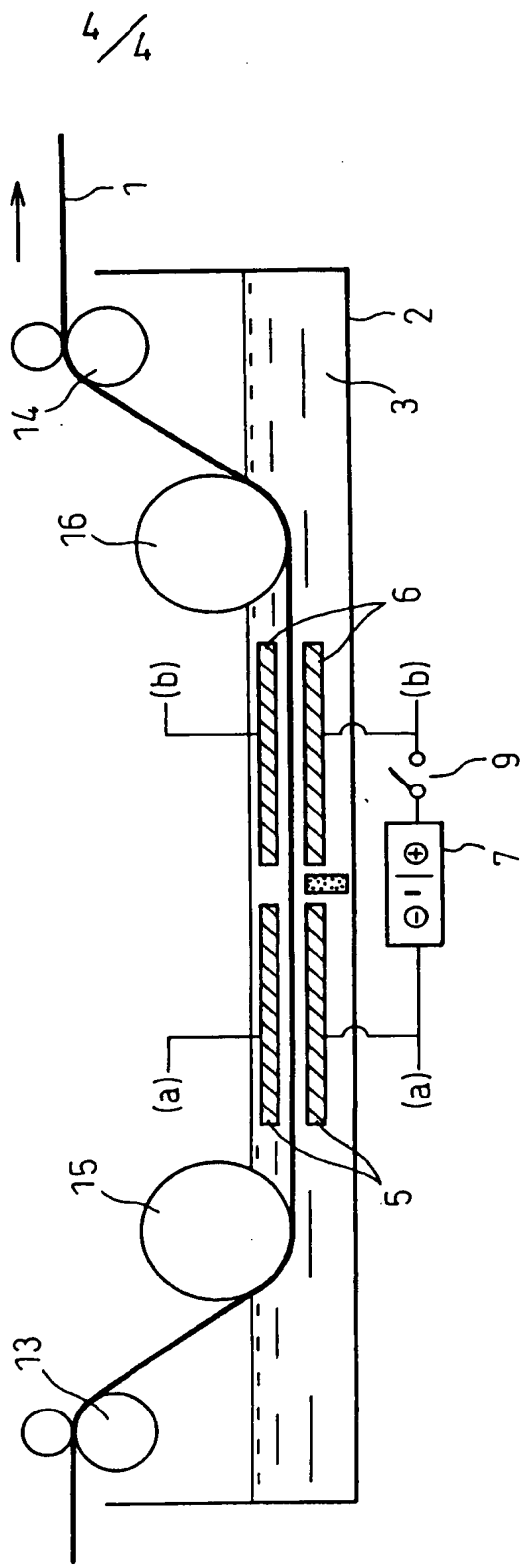


第 2 圖





第 3 圖



第 4 圖